

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-228649

(43)Date of publication of application : 29.08.1995

(51)Int.Cl.

C08G 2/28
C08G 2/10

(21)Application number : 06-022427

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.1994

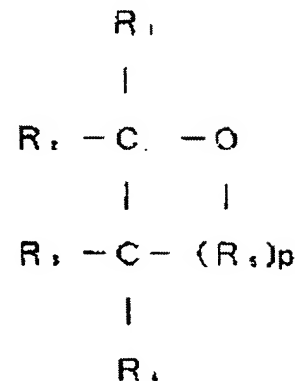
(72)Inventor : TANIGAWA YUKIO
SANTO HIDEHIKO

(54) PRODUCTION OF POLYOXYMETHYLENE COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable simple production of the subject copolymer excellent in thermal stability by stabilizing, in the presence of a specific basic compound, the chain terminals of a crude copolymer whose terminals are unstable and obtained by copolymerizing a specified monomer mixture in the presence of a specified amount of catalyst.

CONSTITUTION: (A) One mole of a mixture of trioxane with cyclic formals of the formula {R1 to R4 are H, a (halogenated) 1 to 5C alkyl, a halogen-substituted (oxy)methylene; R5 is a [(halogen-substituted) alkyl-substituted] (oxy)methylene; (p) is 1 to 3} such as 1,3-dioxolane is allowed to effect copolymerization in the presence of (B) 5.0×10^{-6} to 5.0×10^{-5} mole of a polymerization catalyst such as boron trifluoride, boron trifluoride hydrate, or a coordination complex with O or S containing organic compound and boron trifluoride, to give a crude copolymer of less than 3,000ppm of unstable termini. The product is fed into a vented extruder directly or after drying, to effect the terminal stabilization reaction in the presence of a basic substance such as ammonia whereby the objective copolymer is produced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The mixture of a trioxane and an annular formal A boron-trifluoride boron fluoride hydrate, And it faces carrying out copolymerization under the existence of at least a kind of polymerization catalyst chosen from the county which consists of a coordination complex compound of the organic compound and boron trifluoride containing an oxygen atom or a sulfur atom, and manufacturing a polyoxymethylene copolymer. Polymerization catalyst concentration receives one mol of all monomers. 5.0xten - six mols or more, The amount of [which is 5.0xten - five mols or less in concentration, and was discharged from the polymerization machine] instability end supplies a rough polyoxymethylene copolymer 3000 ppm or less to an extruder with a vent, direct or after drying. The manufacture approach of the polyoxymethylene copolymer characterized by performing an end stabilization reaction under existence of an alkali.

[Claim 2] The approach according to claim 1 characterized by an annular formal being 1 and 3 dioxolane.

[Claim 3] The approach according to claim 1 that polymerization catalyst concentration is characterized by 5.0xten - six-mol or more being 3.0xten - five mols or less to one mol of all monomers.

[Claim 4] The approach according to claim 1 characterized by the concentration of the water in the mixture of a trioxane and an annular formal, formic acid, and a methanol being 20 ppm or less by water conversion concentration.

[Claim 5] The approach according to claim 1 characterized by supplying an extruder with a vent after drying the rough polyoxymethylene copolymer which is made to copolymerize and is obtained at the temperature below the bottom 50-degree-C or more melting point of nitrogen-gas-atmosphere mind.

[Claim 6] The approach according to claim 1 which ratio of length to diameter (L; the die length of shaft orientations, bore of D; extruder) consists [the screw configuration of the end stabilization zone of an extruder with a vent] of the kneading disc section of 2.0 to 10.0, and is characterized by the wing thickness of a kneading disc being 0.3D from 0.1D.

[Translation done.]

*NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the polyoxymethylene copolymer which is excellent in thermal stability. It is related with the approach of manufacturing the polyoxymethylene copolymer which was excellent in the thermal stability by direct or the process which dries, supplies an extruder with a vent and performs end stabilization simultaneously with deactivation-izing, and which was simplified dramatically in the rough polyoxymethylene copolymer which is made copolymerizing the mixture of a trioxane and an annular formal and is obtained in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] The rough polyoxymethylene copolymer obtained by copolymerization with a trioxane, cyclic ether, and/or an annular formal contains the activity polymerization catalyst, and after deactivation is carried out, end stabilization of the polymerization catalyst is usually carried out using an extruder. The approach of deactivating a polymerization catalyst in the water solution which contains an alkali as the deactivation approach of a polymerization catalyst is learned. However, disassembly of the principal chain by water occurs simultaneously with deactivation-izing of a polymerization catalyst, and this approach has the fault which the amount of instability ends before lowering of molecular weight and end stabilization increases. The approach of adding an alkali to a rough polyoxymethylene copolymer and carrying out end stabilization of the catalyst after deactivation as other deactivation approaches, using an extruder is learned. It sets to this approach, and the principal chain decomposition at the time of deactivation does not occur, and a facility can be simplified, and it is a desirable approach industrially. For example, to JP,58-51014,B, the third class phosphine compound is added as a quencher at a rough polyoxymethylene copolymer, and the approach of supplying the after extruder and carrying out end stabilization is indicated. Moreover, to JP,63-196615,A, a rough polyoxymethylene copolymer is thoroughly fused under existence of a quencher and an assistant, and the approach of adding a quencher and an assistant further after that, and carrying out end stabilization is indicated.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the approach indicated by JP,58-51014,B, little addition of the quencher is carried out as a solution of independent or an organic solvent at the rough polyoxymethylene copolymer after a polymerization. However, we are anxious about the lack of deactivation taking place [catalyst concentration] to one mol of all monomers, since it is high, 1.2xten - four mols, and, and lowering of molecular weight occurring by principal chain decomposition in the end stabilization process using an extruder, and being unable to control to desired molecular weight. It has the fault which it is required to perform perfect deactivation-ization in order to prevent principal chain decomposition, and is performing grinding of a rough polyoxymethylene copolymer, and sufficient mixing with a quencher, and a facility complicates. Moreover, by the approach indicated by JP,63-196615,A, since the amount of instability ends before end stabilization was high, multiple-times operation is carried out, the facility enlarged end stabilization, it became complicated, and there was a problem of not being industrially said to be an advantageous approach.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention is made in view of the above situations. As a result of considering the manufacture approach of a polyoxymethylene copolymer wholeheartedly using an extruder with a vent, this invention persons find out the very efficient manufacture approach, and came to develop advantageous this invention industrially.

[0005] This invention the mixture of a trioxane and an annular formal Namely, a boron trifluoride, It faces carrying out copolymerization under the existence of at least a kind of polymerization catalyst chosen from the county which consists of a coordination complex compound of the organic compound and boron trifluoride

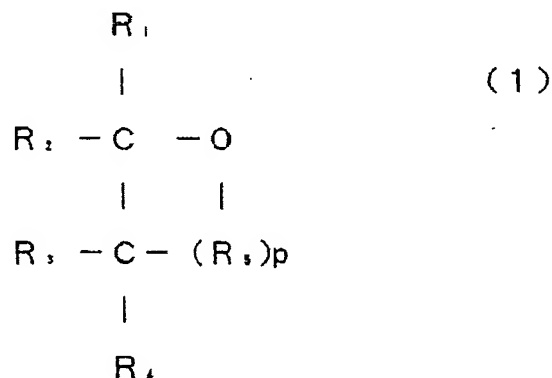
containing a boron-trifluoride hydrate and an oxygen atom, or a sulfur atom, and manufacturing a polyoxymethylene copolymer. Polymerization catalyst concentration is 5.0xten - five mols or less in 5.0xten - six-mol or more concentration to one mol of all monomers. The amount of [which was discharged from the polymerization machine] instability end supplies a rough polyoxymethylene copolymer 3000PPM or less to an extruder with a vent, direct or after drying. It is related with the manufacture approach of the polyoxymethylene copolymer characterized by performing an end stabilization reaction under existence of an alkali.

[0006] Furthermore, this invention is explained concretely. As a polymerization method of the polyoxymethylene copolymer in this invention, there are a bulk-polymerization method, a melting polymerization method, etc. It is the approach of obtaining the polymer of the solid-state which there is the semi-bulk-polymerization method for using 20% or less of solvent to the bulk-polymerization method do not use a parenchyma top solvent, or a monomer, as a desirable polymerization method, and carried out the shape of a powder mass with progress of a polymerization.

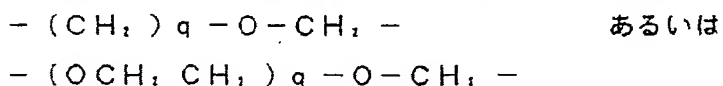
[0007] The trioxane whose main monomer in this invention is the annular oligomer of formaldehyde is used. Moreover, a comonomer is an annular formal. usually, the case where cyclic ether is used although cyclic ether was also used as a comonomer at the time of the polymerization of a polyoxymethylene copolymer — polymerization catalyst concentration — it cannot decrease — direct — or even if it dries, it supplies an extruder with a vent and it performs end stabilization, disassembly of a principal chain generates and is not desirable. The compound expressed with the following general formula (1) as an annular formal is said.

[0008]

[Formula 1]



[但し、式中、 R_1 から R_4 は同一またはまたは異なるものであり、水素原子、アルキル基またはハロゲンで置換されたメチレン基もしくはオキシメチレン基を意味し、 R_4 はメチレン基もしくはオキシメチレン基または各々アルキル基もしくはハロゲン化アルキル基で置換されたメチレン基もしくはオキシメチレン基（この場合、 p は 1 から 3 の整数を表す。）を意味するか、または次式



（この場合、 p は 1 を表し、 q は 1 から 4 の整数を表す。）

で示される 2 個の基を意味する。アルキル基は 1 から 5 の炭素数を有し、1 から 3 個の水素がハロゲン原子に置換されてもよい。]

[0009] As the example of representation, 1, 3-dioxolane, 1 and 3, 5-trio KISEPAN, 1, 4-butanediol formal, an epichlorohydrin diethylene glycol formal, etc. are mentioned, for example. In this invention, especially a desirable comonomer is 1 and 3 dioxolane. The concentration of a comonomer is less than [more than 0.05 mol % 15 mol %] to one mol of trioxanes. In addition, the antioxidant may be added in the comonomer in this invention.

[0010] The polymerization catalyst in this invention is the coordination complex compound of the organic compound and boron trifluoride containing a boron trifluoride, a boron-trifluoride hydrate and an oxygen atom, or a sulfur atom, and is used as a solution of a gas or suitable organic solvent. Especially a desirable polymerization catalyst is the coordination complex compound of a boron trifluoride, and boron-trifluoride diethylether and boron-trifluoride dibutyl ether are specifically mentioned. Such polymerization catalyst

concentration is 5.0xten – six mols or more, and 5.0xten – five mols or less to one mol of all monomers. They are 5.0xten – six mols or more, and 3.0xten – five mols or less to one mol of all monomers preferably. When polymerization catalyst concentration is 5.0xten – six mols or less, decline in polymerization yield occurs, and it is not desirable. Moreover, when polymerization catalyst concentration is 5.0xten – five mols or more, in the end stabilization process of having used the extruder, the molecular weight lowering by principal chain decomposition generates and is not desirable.

[0011] Any of a batch type and continuous system are sufficient as the polymerization equipment used for this invention, and the reaction vessel with a churning machine generally used can be used for it as batch type polymerization equipment. Moreover, as continuous system polymerization equipment, self-cleaning mold mixers, such as a ko kneader, a 2 shaft screw-type continuous extrusion kneading machine, and a paddle mold continuous mixer of two shafts, are usable. 200 degrees C of polymerization temperature are a 60 to 120 degrees C temperature requirement preferably from 60 degrees C. Moreover, although especially a limit does not have polymerization time amount, generally 10 seconds or more and 100 minutes or less are chosen.

[0012] The important point in this invention is that the amount of [of a rough polyoxymethylene copolymer] instability end is 3000 ppm or less. Although most chain ends of a rough polyoxymethylene copolymer are stable, a part of end is an instability end with the structure of $-(OCH_2)-OH$ understood by the so-called zipper with heating. The minute impurities which have active hydrogen, such as moisture contained in raw materials, such as a trioxane and an annular formal, a methanol, and formic acid, generate this instability end at the time of a polymerization. So, in order to reduce a part for this instability end, it is necessary to reduce the concentration of the minute impurities which have active hydrogen, such as moisture in raw materials, such as a trioxane and an annular formal, a methanol, and formic acid, as much as possible. In order to set a part for an instability end to 3000PPM or less, it is necessary to convert into the concentration of water the minute amount high impurity concentration which has active hydrogen, and it is necessary to set the sum density to 20PPM or less to a trioxane. In the case of a methanol, 0.28 times of methanol concentration, and in the case of formic acid, it is specifically [the conversion to water concentration] obtained by [which is formic acid concentration] doubling 0.20. When the amount of this instability end is 3000PPM or more, in order to perform end stabilization thoroughly, it is necessary to carry out end stabilization of multiple times, and a facility enlarges and is not desirable.

[0013] Thus, in the rough polyoxymethylene copolymer obtained by copolymerizing, the trioxane of an unreacted monomer, an unreacted comonomer, a polymerization catalyst, and the formaldehyde of a by-product are contained. Although a rough polyoxymethylene copolymer can be supplied to a direct end stabilizer as it is, it dries under nitrogen-gas-atmosphere mind preferably, and it is supplied to an end stabilizer. Drying temperature is the temperature below 50 degrees C or more and the melting point. It dries preferably at the temperature of 80 degrees C or more and 150 degrees C or less. The drying time is performed in 5 minutes or more and 300 minutes or less. Moreover, in order to raise drying efficiency in this invention, it is also possible to grind a rough polyoxymethylene copolymer.

[0014] Thus, the obtained rough polyoxymethylene copolymer is further supplied to an end stabilizer, and end stabilization is performed with deactivation of a polymerization catalyst. As end stabilization equipment in this invention, extruders with a vent, such as a 2 shaft [with a vent] screw-type extruder and a monopodium screw-type extruder with a vent, can be used. Although a 2 shaft screw-type extruder has this direction revolution and the different direction revolution, it is usable as [both] an end stabilizer in this invention. The screw of an extruder consists of a devolatilization zone which removes the formaldehyde generated by decomposition for the end stabilization zone which decomposes the melting zone, deactivation, and the instability end which fuse a rough polyoxymethylene copolymer, and an instability end.

[0015] As deactivation of the extruder in this invention, and a screw of an end stabilization zone, the full close bladed screw generally used, the screw which has a kneading disc in part, the screw which consists of a kneading disc altogether further can usually be used. Although the screw of deactivation and an end stabilization zone can perform deactivation and end stabilization even if it uses the screw which consists of a full flight, it is difficult for it to perform end stabilization thoroughly. They are the screw which has a kneading disc in part as a desirable screw, or the screw which consists of a kneading disc altogether. Especially a desirable thing is a screw which ratio of length to diameter (L; the die length of shaft orientations, bore of D; extruder) becomes from the kneading disc section of 2.0 to 10.0, and the wing thickness of a kneading disc becomes from the kneading disc which is 0.3D from 0.1D. It is the screw which wing thickness becomes from the kneading disc which is 0.2D from 0.1D more preferably.

[0016] A part for an instability end is supplied to an extruder, and melting of the rough polyoxymethylene copolymer 3000 ppm or less by which deactivation is not carried out is carried out first. Extrusion temperature is the melting point of a polymer thru/or a 265-degree C temperature requirement. Especially desirable

temperature is 200 degrees C to 230 degrees C. If it becomes the temperature of 265 degrees C or more, the molecular weight lowering by principal chain cutting of a polymer generates and is not desirable.

[0017] In an end stabilization zone, deactivation of the polymerization catalyst is carried out under existence of an alkali, further, an instability end is decomposed and the fused rough polyoxymethylene copolymer is stabilized. As an alkali, the amine compound of aliphatic series, such as ammonia, triethylamine, tributylamine, dimethylamine, and isopropylamine, is mentioned. As other alkalis, the hydroxide of alkali metal or alkaline earth metal, an inorganic weak acid salt, an organic-acid salt, etc. are mentioned. As a concrete example, they are sodium, a potassium, magnesium, calcium or the hydroxide of barium, a carbonate, phosphate, a silicate, a borate, formate, acetate, a stearate, palmitate, propionate, an oxalate, etc. Especially, fatty amines, such as ammonia, triethylamine, tributylamine, dimethylamine, and isopropylamine, are desirable as an alkali in this invention. In the case of an amine compound, 2000 ppm in the case of the hydroxide of alkali metal or alkaline earth metal, an inorganic weak acid salt, an organic-acid salt, etc., these alkalis are added from 2 ppm from 0.01 % of the weight 5% of the weight to a rough polyoxymethylene copolymer.

[0018] Moreover, in this invention, water and/or an organic solvent can also be simultaneously added with these alkalis. After the formaldehyde generated with end stabilization is removed under reduced pressure in a devolatilization zone, it pelletizes the polymer which end stabilization completed. In addition, in this invention, the addition of a stabilizer to decomposition resulting from heat, light, oxidation, etc. and addition of other additives can be added also in any before and behind an end stabilization zone.

[0019]

[Example] Hereafter, although an example and the example of a comparison explain this invention to a detail further, the range of this invention is not limited to these examples. In addition, the value shown in an example and the example of a comparison was measured as follows.

The amount of instability ends ; It titrated and measured, after absorbing in water the formaldehyde generated in 200 degrees C and 50 minutes in nitrogen. (The amount of instability ends of the polymer before end stabilization was measured after deactivation by 1% triethylamine of extraction in part after polymerization termination.)

Thermal stability ; resin was made to pile up in the injection molding machine (ABURUGUORURAUNDA 100, product made from waste turn tray DENGU) of 230 degrees C of cylinder temperatures, the 12x120x3mm shaping piece was fabricated, and the time amount which a silver streak generates on a shaping piece front face was found.

[0020] Polymerization yield ; The weight of the polymer obtained by drying was measured after the polymerization, and it asked for the rate to the charge before a polymerization.

MI ; MELT made from an Oriental energy machine The fluidity was measured under 190 degrees C and the conditions of 2160gr using INDEXER. (ASTMD1238)

[0021]

[Example 1] 5L ** kneader who has the churning aerofoil of two sheets with JAKKETTO which can let a heat carrier pass was adjusted to 80 degrees C, as a 3kg trioxane and a comonomer, as a 4.5-mol % and molecular-weight modifier, 1.5×10^{-3} was added and the methylal was mixed for 1 and 3 dioxolane to one mol of trioxanes to one mol of trioxanes. The minute amount high impurity concentration contained in this mixture was 5 ppm in water conversion. 1.2xten - five mols were added for boron-trifluoride diethyl etherate to this mixture to one mol of all monomers as a polymerization catalyst, and the polymerization was performed. After performing a polymerization reaction for 30 minutes, the polymer was dried for the 140-degree C heat carrier in a kneader's jacket for bottom 30 minutes of through nitrogen-gas-atmosphere mind. Thus, the 2.7kg polymer was obtained.

[0022] After carrying out 0.3 weight section addition of the 2 and 2'-methylenebis (4-methyl-6-t-butylphenol) as an anti-oxidant at this polymer, the twin screw extruder with an Ikegai place 30mm vent was supplied. The end stabilization zone of an extruder was considered as the screw configuration which made the kneading disc of wing thickness 0.15D the die length of ratio-of-length-to-diameter=6.0. The addition of the triethylamine which used temperature as 200 degrees C, water, and an alkali performed deactivation-izing and end stabilization respectively to the polymer 100 weight section to the bottom of the condition of the 2.5 weight sections and the 0.5 weight section, and devolatilized by setting a vent degree of vacuum to 30torr(s) further. The polymer obtained from the extruder dice section was extruded as a strand, and it pelletized it.

[0023] The measurement result of the amount of instability ends before and behind end stabilization and the measurement result of thermal stability are shown in a table 1.

[0024]

[Examples 2-5] The minute amount high impurity concentration contained in the mixture of **** was concentration shown in a table 1 by water conversion. Moreover, rough polyoxymethylene was obtained completely like the example 1 except having changed the alkali into the matter shown in a table 1. The

measurement result of the amount of instability ends before and behind end stabilization and the measurement result of thermal stability are shown in a table 1.

[0025]

[Examples 6-8] The minute amount high impurity concentration contained in the mixture of **** was concentration shown in a table 1 by water conversion. Moreover, rough polyoxymethylene was obtained completely like the example 1 except having changed into the conditions which show the desiccation conditions before end stabilization in a table 1. The measurement result of the amount of instability ends before and behind end stabilization and the measurement result of thermal stability are shown in a table 1.

[0026]

[Examples 9-10] The minute amount high impurity concentration contained in the mixture of **** was concentration shown in a table 1 by water conversion. Moreover, rough polyoxymethylene was obtained completely like the example 1 except having changed into the concentration which shows the catalyst concentration at the time of a polymerization in a table 1. The measurement result of the amount of instability ends before and behind end stabilization and the measurement result of thermal stability are shown in a table 1.

[0027]

[The examples 1-3 of a comparison] The minute amount high impurity concentration contained in the mixture of **** was concentration shown in a table 2 by water conversion. Ethyleneoxide was used as a comonomer. The polymerization was performed completely like the example 1 except having changed polymerization catalyst concentration. Since only the ***** liquefied object was obtained in the examples 1 and 2 of a comparison, end stabilization was not able to be performed. After obtaining rough polyoxymethylene in the example 3 of a comparison, end stabilization was performed completely like the example 1, and the pellet was obtained.

[0028] The measurement result of the amount of instability ends before and behind end stabilization and the measurement result of thermal stability are shown in a table 2.

[0029]

[The examples 4-5 of a comparison] The minute amount high impurity concentration contained in the mixture of **** was concentration shown in a table 2 by water conversion. The polymerization was performed completely like the example 1 except having changed polymerization catalyst concentration. In the example 4 of a comparison, since only the ***** liquefied object was obtained, end stabilization was not able to be performed. After obtaining rough polyoxymethylene in the example 5 of a comparison, end stabilization was performed completely like the example 1, and the pellet was obtained.

[0030] The measurement result of the amount of instability ends before and behind end stabilization and the measurement result of thermal stability are shown in a table 2.

[0031]

[The example 6 of a comparison] The minute amount high impurity concentration contained in the mixture of **** was concentration shown in a table 2 by water conversion. Except it, completely like the example 1, after obtaining rough polyoxymethylene, end stabilization was performed completely like the example 1, and the pellet was obtained. The measurement result of the amount of instability ends before and behind end stabilization and the measurement result of thermal stability are shown in a table 2.

[0032]

[The example 7 of a comparison] The minute amount high impurity concentration contained in the mixture of **** was concentration shown in a table 2 by water conversion. Rough polyoxymethylene was obtained completely like the example 1 except it. Furthermore, end stabilization was performed completely like the example 1, and the pellet was obtained without adding an alkali.

[0033] The measurement result of the amount of instability ends before and behind end stabilization and the measurement result of thermal stability are shown in a table 2.

[0034]

[A table 1]

実施例	重合触媒濃度 (モル/モル 全モノマー)	モノマー	不純物の 水抽出濃度 (PPM)	未安定化前 不安定化濃度 (PPM)	重合収率 (%)	未安定化前 乾燥条件 (℃,分)	塩基性物質	塩基性物質 の添加量 (重量部)	水の 添加量 (重量部)	未安定化後 不安定化濃度 (PPM)	熱安定性 (MIN)	MI (gr/ 10分)
1	1. 2×10 ⁻⁵	1, 3 ジオキシソラン	5	680	75	140, 30	トリエチルアミン	0. 5	2. 5	30	148	9. 4
2	1. 2×10 ⁻⁵	1, 3 ジオキシソラン	16	2100	76	140, 30	ジメチルアミン	1. 0	0	55	137	9. 3
3	1. 2×10 ⁻⁵	1, 3 ジオキシソラン	13	1950	74	140, 30	アミン	0. 3	1. 5	45	135	9. 5
4	1. 2×10 ⁻⁵	1, 3 ジオキシソラン	11	1580	73	140, 30	トリブチルアミン	1. 5	1. 5	50	142	9. 4
5	1. 2×10 ⁻⁵	1, 3 ジオキシソラン	10	1320	75	140, 30	イソプロピルアミン	0. 5	1. 0	40	139	9. 4
6	1. 2×10 ⁻⁵	1, 3 ジオキシソラン	8	980	73	140, 60	トリエチルアミン	0. 5	2. 5	45	136	9. 4
7	1. 2×10 ⁻⁵	1, 3 ジオキシソラン	11	1790	76	100, 60	トリエチルアミン	0. 5	2. 5	55	142	9. 3
8	1. 2×10 ⁻⁵	1, 3 ジオキシソラン	10	1410	74	60, 60	トリエチルアミン	0. 5	2. 5	45	138	9. 5
9	1. 0×10 ⁻⁵	1, 3 ジオキシソラン	12	1880	69	140, 30	トリエチルアミン	0. 5	2. 5	45	138	9. 4
10	1. 5×10 ⁻⁵	1, 3 ジオキシソラン	12	1760	85	140, 30	トリエチルアミン	0. 5	2. 5	55	134	9. 5

[0035]

[A table 2]

比較例	重合組成度 (モル/モル 全モノマー)	モノマー	不純物の 水換算濃度 (PPM)	未反応化前 不安定な重量 (PPM)	重合収率 (%)	未反応化前 乾燥条件 (℃分)	塩基性物質	塩基性物質 の添加量 (重量部)	水の 添加量 (重量部)	未反応化後 不安定な重量 (PPM)	熱安定性 (MIN)	MI (gr/ 10分)
1	2.0×10 ⁻⁶	エチレンオキシド	9	1250	5	140, 30	トリエチルアミン	—	—	—	—	—
2	1.2×10 ⁻⁵	エチレンオキシド	8	1040	19	140, 30	トリエチルアミン	—	—	—	—	—
3	7.0×10 ⁻⁵	エチレンオキシド	6	740	82	140, 30	トリエチルアミン	0.5	2.5	50	95	15.2
4	2.0×10 ⁻⁶	1, 3ジオキソラン	8	1080	25	140, 30	トリエチルアミン	—	—	—	—	—
5	7.0×10 ⁻⁵	1, 3ジオキソラン	7	830	93	140, 30	トリエチルアミン	0.5	2.5	45	125	12.6
6	1.2×10 ⁻⁵	1, 3ジオキソラン	29	4100	76	140, 30	トリエチルアミン	0.5	2.5	660	95	9.8
7	1.2×10 ⁻⁵	1, 3ジオキソラン	11	1550	78	140, 30	なし	0	1.5	1300	5	24.4

[0036]

[Effect of the Invention] According to the manufacture approach of this invention, the polyoxymethylene copolymer excellent in thermal stability is obtained according to the process simplified dramatically.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-228649

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G	2/28	NAJ		
	2/10	NAB		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-22427	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成6年(1994)2月21日	(72) 発明者	谷川 幸雄 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	山藤 秀彦 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリオキシメチレンコポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 熱安定性に優れ、熔融成形時のホルムアルデヒド臭気の少ないポリオキシメチレンコポリマーを、非常に簡略化したプロセスで製造する方法を提供する。

【構成】 トリオキサンと環状ホルマールとの混合物を三フッ化ホウ素系の重合触媒を用いて共重合するに際して、重合触媒濃度が全モノマー1モルに対して 5.0×10^{-6} モル以上 5.0×10^{-5} モル以下の濃度であり、重合機から排出された末端安定化前の不安定末端部分が3000ppm以下のポリオキシメチレンコポリマーを、直接または乾燥してベント付押出機に供給し、塩基性物質の存在下末端安定化反応を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トリオキサンと環状ホルマールとの混合物を三フッ化ホウ素フッ化ホウ素水和物、及び酸素原子または硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の重合触媒の存在下で共重合させてポリオキシメチレンコポリマーを製造するに際して、重合触媒濃度が全モノマー 1 モルに対し 5.0×10^{-6} モル以上、 5.0×10^{-4} モル以下の濃度であり、重合機から排出された不安定末端部分が 3000 ppm 以下の粗ポリオキシメチレンコポリマーを直接または乾燥した後にベント付押出機に供給し、塩基性物質の存在下、末端安定化反応を行うことを特徴とするポリオキシメチレンコポリマーの製造方法。

【請求項 2】 環状ホルマールが 1, 3 ジオキソランであることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 重合触媒濃度が全モノマー 1 モルに対し 5.0×10^{-6} モル以上 3.0×10^{-5} モル以下であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 トリオキサンと環状ホルマールとの混合物中の水、蟻酸、メタノールの濃度が水換算濃度で 20 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 共重合せしめて得られる粗ポリオキシメチレンコポリマーを窒素雰囲気下 50°C 以上融点以下の温度で乾燥した後ベント付押出機に供給することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】 ベント付押出機の末端安定化ゾーンのスクリュウ構成が L/D (L : 軸方向の長さ、 D : 押出機の内径) が 2.0 から 10.0 のニーディングディスク部よりなり、かつニーディングディスクの羽根厚みが $0.1D$ から $0.3D$ であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱安定性に優れるポリオキシメチレンコポリマーの製造方法に関する。さらに詳しくは、トリオキサンと環状ホルマールとの混合物を共重合せしめて得られる粗ポリオキシメチレンコポリマーを、直接または乾燥してベント付押出機に供給し、失活化と同時に末端安定化を行う、非常に簡略化されたプロセスによる熱安定性に優れたポリオキシメチレンコポリマーを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 トリオキサンと環状エーテル及び/または環状ホルマールとの共重合により得られる粗ポリオキシメチレンコポリマーは、活性な重合触媒を含有しており通常重合触媒は失活された後、押出機を用いて末端安定化される。重合触媒の失活方法としては塩基性物質を含む水溶液中で重合触媒を失活する方法が知られてい

る。しかし、この方法は重合触媒の失活化と同時に水による主鎖の分解が発生し、分子量の低下及び末端安定化前の不安定末端量が増加する欠点を有している。他の失活方法としては、塩基性物質を粗ポリオキシメチレンコポリマーに添加し触媒を失活後、押出機を用いて末端安定化する方法が知られている。この方法においては失活時における主鎖分解が発生せず、また設備が簡略化出来、工業的に好ましい方法である。例えば、特公昭 58-51014 号公報には粗ポリオキシメチレンコポリマーに三級ホスフィン化合物を失活剤として添加しそのあと押出機に供給し末端安定化する方法が記載されている。また、特開昭 63-196615 号公報には失活剤及び助剤の存在下で粗ポリオキシメチレンコポリマーを完全に溶解し、その後更に失活剤及び助剤を添加し末端安定化する方法が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特公昭 58-51014 号公報に記載されている方法においては、重合後の粗ポリオキシメチレンコポリマーに失活剤を単独または有機溶媒の溶液として少量添加している。しかし触媒濃度が全モノマー 1 モルに対して 1.2×10^{-4} モルと高いために失活不足が起り、押出機を用いた末端安定化工程において主鎖分解により分子量の低下が発生し所望の分子量に制御出来ないことが懸念される。主鎖分解を防止するためには完全な失活化を行う事が必要であり、粗ポリオキシメチレンコポリマーの粉碎及び失活剤との十分な混合を行っており設備が複雑化する欠点を有する。また、特開昭 63-196615 号公報に記載されている方法では、末端安定化前の不安定末端量が高いために末端安定化を複数回実施しており、設備が大型化し複雑になり、工業的に有利な方法とは言えない、などの問題があった。

【0004】

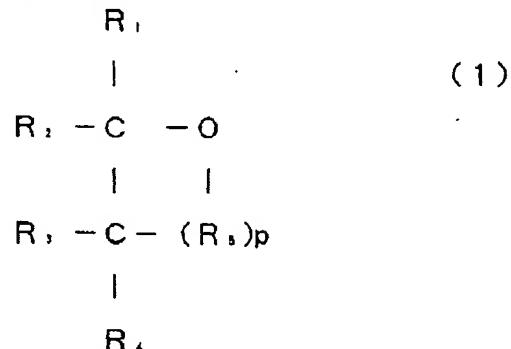
【課題を解決するための手段】 本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものである。本発明者らは、ポリオキシメチレンコポリマーの製造方法に関してベント付押出機を用いて鋭意検討した結果、非常に効率的な製造方法を見だし、工業的に有利な本発明を開発するに至った。

【0005】 すなわち、本発明はトリオキサンと環状ホルマールとの混合物を三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物、及び酸素原子または硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の重合触媒の存在下で共重合させてポリオキシメチレンコポリマーを製造するに際して、重合触媒濃度が全モノマー 1 モルに対し 5.0×10^{-6} モル以上 5.0×10^{-5} モル以下の濃度であり、重合機から排出された不安定末端部分が 3000 PPM 以下の粗ポリオキシメチレンコポリマーを直接または乾燥した後にベント付押出機に供給し、塩基性物質の存在下、末端

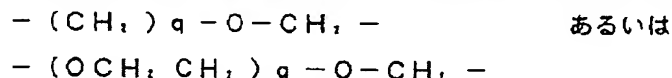
安定化反応を行うことを特徴とするポリオキシメチレンコポリマーの製造方法に関するものである。

【0006】更に本発明を具体的に説明する。本発明におけるポリオキシメチレンコポリマーの重合方法としては、塊状重合法、熔融重合法等がある。好ましい重合方法としては、実質上溶媒を用いない塊状重合法か、またはモノマーに対して20%以下の溶媒を用いる準塊状重合法があり、重合の進行と共に粉塊状した固体のポリマーを得る方法である。

【0007】本発明における主モノマーはホルムアルデ*10



〔但し、式中、 R_1 から R_5 は同一または異なるものであり、水素原子、アルキル基またはハロゲンで置換されたメチレン基もしくはオキシメチレン基を意味し、 R_2 はメチレン基もしくはオキシメチレン基または各々アルキル基もしくはハロゲン化アルキル基で置換されたメチレン基もしくはオキシメチレン基（この場合、 p は1から3の整数を表す。）を意味するか、または次式



（この場合、 p は1を表し、 q は1から4の整数を表す。）

で示される2価の基を意味する。アルキル基は1から5の炭素数を有し、1から3個の水素がハロゲン原子に置換されてもよい。]

【0009】その代表例としては、例えば、1, 3-ジオキソラン、1, 3, 5-トリオキセパン、1, 4-ブタンジオールホルマル、エビクロルヒドリンジグリコールホルマル等が挙げられる。本発明において特に好ましいモノマーは1, 3-ジオキソランである。モノマーの濃度はトリオキサン1モルに対して0.05モル%以上15モル%以下である。尚、本発明におけるモノマー中には酸化防止剤が添加されていても良い。

【0010】本発明における重合触媒は、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物、及び酸素原子または硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物であり、ガス状または適当な有機溶剤の溶液として使用される。特に好ましい重合触媒は三フッ化ホウ素の配位錯化合物であり、具体的には三フッ化ホウ素ジエチルエーテル、三フッ化ホウ素ジブチルエーテルが挙げられ

*ヒドの環状オリゴマーであるトリオキサンが用いられる。またモノマーは環状ホルマルである。通常ポリオキシメチレンコポリマーの重合時のモノマーとしては環状エーテルも用いられるが環状エーテルを使用した場合重合触媒濃度を低減出来ず、直接または乾燥してベント付押出機に供給して末端安定化を行っても、主鎖の分解が発生し好ましくない。環状ホルマルとしては下記の一般式(1)で表される化合物を言う。

【0008】

【化1】

る。これらの重合触媒濃度は全モノマー1モルに対し 5.0×10^{-6} モル以上、 5.0×10^{-5} モル以下である。好ましくは全モノマー1モルに対し 5.0×10^{-6} モル以上、 3.0×10^{-5} モル以下である。重合触媒濃度が 5.0×10^{-6} モル以下の場合には重合収率の低下が発生し、好ましくない。また重合触媒濃度が 5.0×10^{-5} モル以上の場合には、押出機を用いた末端安定化工程において主鎖分解による分子量低下が発生し好ましくない。

【0011】本発明に用いられる重合装置は、バッチ式、連続式のいずれでも良く、バッチ式重合装置としては、一般に用いられる攪はん機付きの反応槽が使用出来る。また連続式重合装置としては、コニーダー、二軸スクリュウ式連続押出混練機、二軸のパドル型連続混合機等のセルフクリーニング型混合機が使用可能である。重

合温度は60℃から200℃、好ましくは60℃から120℃の温度範囲である。また重合時間は特に制限はないが、一般に10秒以上、100分以下が選ばれる。

【0012】本発明における重要なポイントは、粗ポリオキシメチレンコポリマーの不安定末端部分が3000ppm以下である事である。粗ポリオキシメチレンコポリマーの分子鎖末端のほとんどは安定であるが、末端の一部は $-(OCH_2)-OH$ の構造を持つ、加熱によりいわゆるジッパー分解する不安定末端である。この不安定末端は、トリオキサン、環状ホルマール等の原料中に含まれる水分、メタノール、蟻酸等の活性水素を有する微量不純物によって重合時に生成する。そこで、この不安定末端部分を低減させる為には、トリオキサン、環状ホルマール等の原料中の水分、メタノール、蟻酸等の活性水素を有する微量不純物の濃度を極力減らす必要がある。不安定末端部分を3000PPM以下にするためには活性水素を有する微量不純物濃度を水の濃度に換算し、その合計濃度をトリオキサンに対して20PPM以下にする必要がある。水濃度への換算は、具体的には、メタノールの場合はメタノール濃度の0.28倍、蟻酸の場合は蟻酸濃度の0.20倍することにより得られる。この不安定末端部分が3000PPM以上の場合、末端安定化を完全に行うためには複数回の末端安定化を実施する必要がある、設備が大型化し好ましくない。

【0013】この様に共重合して得られた粗ポリオキシメチレンコポリマー中には未反応モノマーのトリオキサン、未反応コモノマー、重合触媒及び副生成物のホルムアルデヒドが含まれている。粗ポリオキシメチレンコポリマーは、そのまま直接末端安定化装置に供給することが出来るが、好ましくは窒素雰囲気下で乾燥して末端安定化装置に供給される。乾燥温度は50℃以上、融点以下の温度である。好ましくは80℃以上、150℃以下の温度で乾燥される。乾燥時間は5分以上、300分以下で行われる。また本発明においては乾燥効率を高めるために粗ポリオキシメチレンコポリマーを粉碎することも可能である。

【0014】この様にして得られた粗ポリオキシメチレンコポリマーは、更に末端安定化装置に供給され、重合触媒の失活と末端安定化がおこなわれる。本発明における末端安定化装置としては、ベント付二軸スクリュウ式押出機、ベント付単軸スクリュウ式押出機等のベント付押出機を用いる事が出来る。二軸スクリュウ式押出機には、同方向回転及び異方向回転があるが本発明における末端安定化装置として共に使用可能である。押出機のスクリュウは粗ポリオキシメチレンコポリマーを溶融する溶融ゾーン、失活及び不安定末端部を分解する末端安定化ゾーン、不安定末端部分の分解により発生したホルムアルデヒド等を除去する脱揮ゾーンよりなる。

【0015】本発明における押出機の失活及び末端安定化ゾーンのスクリュウとしては通常一般的に用いられる

フルフライトスクリュウ、一部ニーディングディスクを有するスクリュウ、更に全てニーディングディスクよりなるスクリュウ等が使用出来る。失活及び末端安定化ゾーンのスクリュウはフルフライトよりなるスクリュウを用いても失活及び末端安定化を行う事が出来るが完全に末端安定化を行う事は難しい。好ましいスクリュウとしては一部ニーディングディスクを有するスクリュウまたは全てニーディングディスクよりなるスクリュウである。特に好ましいのは、 L/D (L :軸方向の長さ、 D :押出機の内径)が2.0から10.0のニーディングディスク部よりなり、かつニーディングディスクの羽根厚みが0.1Dから0.3Dであるニーディングディスクよりなるスクリュウである。より好ましくは羽根厚みが0.1Dから0.2Dであるニーディングディスクよりなるスクリュウである。

【0016】不安定末端部分が3000ppm以下の失活されていない粗ポリオキシメチレンコポリマーは押出機に供給され、まず溶融される。押出温度は、重合体の融点ないし265℃の温度範囲である。特に好ましい温度は200℃から230℃である。265℃以上の温度になるとポリマーの主鎖切断による分子量低下が発生し好ましくない。

【0017】溶融した粗ポリオキシメチレンコポリマーは末端安定化ゾーンにおいて、塩基性物質の存在下、重合触媒が失活され、更に不安定末端部が分解され安定化される。塩基性物質としてはアンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアミン、イソプロピルアミン等の脂肪族のアミン化合物が挙げられる。他の塩基性物質としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機弱酸塩、有機酸塩等が挙げられる。具体的な例としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、もしくはバリウムの水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩、パルミチン酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩等である。特に、アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアミン、イソプロピルアミン等の脂肪族アミンが本発明における塩基性物質として好ましい。これらの塩基性物質は粗ポリオキシメチレンコポリマーに対してアミン化合物の場合は0.01重量%から5重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機弱酸塩、有機酸塩等の場合は2ppmから2000ppm添加される。

【0018】また本発明においては、これらの塩基性物質と共に水及び/または有機溶媒も同時に添加することが出来る。末端安定化の完了した重合体は、末端安定化で発生したホルムアルデヒド等が脱揮ゾーンで減圧下除去された後ベレタイズされる。尚、本発明においては、熱、光、酸化等に起因する分解に対する安定剤の添加及び他の添加剤の添加は末端安定化ゾーンの前後いずれにおいても添加することができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中に示す値は次の様に測定した。

不安定末端量：窒素中において200℃、50分間に発生するホルムアルデヒドを水に吸収したあと滴定し測定した。（末端安定化前のポリマーの不安定末端量は重合終了後に一部取りだし1%トリエチルアミンで失活後に測定した。）

熱安定性：シリンダー温度230℃の射出成形機（アーブルグオールラウンダー100、ウェスターン・トレーディング製）に樹脂を滞留させて12×120×3mmの成形片を成形し、成形片表面にシルバーストリックが発生する時間を求めた。

【0020】重合収率：重合後、乾燥して得られたポリマーの重量を測定し、重合前の仕込量に対する割合を求めた。

M1：東洋精機製のMELT INDEXERを用いて190℃、2160grの条件下で流動性を測定した。（ASTMD1238）

【0021】

【実施例1】熱媒を通すことができるジャケット付きの2枚の攪はん翼を有する5L容ニーダーを80℃に調整し、3kgのトリオキサン、モノマーとして1、3ジオキソランをトリオキサン1モルに対して4、5モル%、分子量調節剤としてメチラルをトリオキサン1モルに対して1.5×10⁻³を添加、混合した。この混合物に含まれる微量不純物濃度は水換算で5ppmであった。この混合物に重合触媒として三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをモノマー1モルに対して1.2×10⁻³モルを加え重合を行った。30分重合反応を行った後、140℃の熱媒をニーダーのジャケットに通し窒素雰囲気下30分間重合体を乾燥した。この様にして2.7kgの重合体を得た。

【0022】この重合体に酸化防止剤として2、2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）を0.3重量部添加した後、池貝鉄工所製30mmベント付き二軸押出機に供給した。押出機の末端安定化ゾーンは羽根厚み0.15DのニーディングディスクをL/D=6.0の長さとしたスクリュウ構成とした。温度は200℃、水及び塩基性物質として使用したトリエチルアミンの添加量は、重合体100重量部に対して各々2.5重量部及び0.5重量部の条件下において失活化及び末端安定化を行い、更にベント真空度を30torrとして脱揮を行った。押出機ダイス部より得られた重合体はストランドとして押出されベレタイズされた。

【0023】末端安定化前後の不安定末端量の測定結果及び熱安定性の測定結果を表1に示す。

【0024】

【実施例2～5】仕込の混合物に含まれる微量不純物濃度は、水換算で表1に示す濃度であった。また塩基性物質を表1に示す物質に変えた以外は実施例1と全く同様にして、粗ポリオキシメチレンを得た。末端安定化前後の不安定末端量の測定結果及び熱安定性の測定結果を表1に示す。

【0025】

【実施例6～8】仕込の混合物に含まれる微量不純物濃度は、水換算で表1に示す濃度であった。また末端安定化前の乾燥条件を表1に示す条件に変えた以外は実施例1と全く同様にして、粗ポリオキシメチレンを得た。末端安定化前後の不安定末端量の測定結果及び熱安定性の測定結果を表1に示す。

【0026】

【実施例9～10】仕込の混合物に含まれる微量不純物濃度は、水換算で表1に示す濃度であった。また重合時の触媒濃度を表1に示す濃度に変えた以外は実施例1と全く同様にして、粗ポリオキシメチレンを得た。末端安定化前後の不安定末端量の測定結果及び熱安定性の測定結果を表1に示す。

【0027】

【比較例1～3】仕込の混合物に含まれる微量不純物濃度は、水換算で表2に示す濃度であった。モノマーとしてエチレンオキサイドを用いた。重合触媒濃度を変えた以外は実施例1と全く同様にして、重合を行った。比較例1、2においては粘ちょうな液状物しか得られなかったため、末端安定化を行う事は出来なかった。比較例3においては粗ポリオキシメチレンを得たあと、実施例1と全く同様に末端安定化を行いベレットを得た。

【0028】末端安定化前後の不安定末端量の測定結果及び熱安定性の測定結果を表2に示す。

【0029】

【比較例4～5】仕込の混合物に含まれる微量不純物濃度は、水換算で表2に示す濃度であった。重合触媒濃度を変えた以外は実施例1と全く同様にして重合を行った。比較例4においては、粘ちょうな液状物しか得られなかったため、末端安定化を行う事は出来なかった。比較例5においては粗ポリオキシメチレンを得たあと、実施例1と全く同様に末端安定化を行いベレットを得た。

【0030】末端安定化前後の不安定末端量の測定結果及び熱安定性の測定結果を表2に示す。

【0031】

【比較例6】仕込の混合物に含まれる微量不純物濃度は、水換算で表2に示す濃度であった。それ以外は実施例1と全く同様にして、粗ポリオキシメチレンを得たあと実施例1と全く同様に末端安定化を行いベレットを得た。末端安定化前後の不安定末端量の測定結果及び熱安定性の測定結果を表2に示す。

【0032】

50 【比較例7】仕込の混合物に含まれる微量不純物濃度

は、水換算で表2に示す濃度であった。それ以外は実施例1と全く同様にして、粗ポリオキシメチレンを得た。更に塩基性物質を添加しないで、実施例1と全く同様に末端安定化を行いベレットを得た。

*【0033】末端安定化前後の不安定末端量の測定結果及び熱安定性の測定結果を表2に示す。

【0034】

*【表1】

実施例	重合開始濃度 (モル/モル 全モノマー)	モノマー	不純物の 水換算濃度 (PPM)	末端安定化前 不安定末端量 (PPM)	重合収率 (%)	末端安定化前 乾燥条件 (℃,分)	塩基性物質	塩基性物質 の添加量 (重量部)	水の 添加量 (重量部)	末端安定化後 不安定末端量 (PPM)	熱安定性 QMIN)	MI (gr/ 10分)
1	1.2×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	5	680	75	140,30	トリエチルアミン	0.5	2.5	30	148	9.4
2	1.2×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	16	2100	76	140,30	ジメチルアミン	1.0	0	55	137	9.3
3	1.2×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	13	1950	74	140,30	アンモニア	0.3	1.5	45	135	9.5
4	1.2×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	11	1580	73	140,30	トリブチルアミン	1.5	1.5	50	142	9.4
5	1.2×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	10	1320	75	140,30	イソプロピルアミン	0.5	1.0	40	139	9.4
6	1.2×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	8	980	73	140,60	トリエチルアミン	0.5	2.5	45	136	9.4
7	1.2×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	11	1790	76	100,60	トリエチルアミン	0.5	2.5	55	142	9.3
8	1.2×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	10	1410	74	60,60	トリエチルアミン	0.5	2.5	45	138	9.5
9	1.0×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	12	1880	69	140,30	トリエチルアミン	0.5	2.5	45	138	9.4
10	1.5×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	12	1760	85	140,30	トリエチルアミン	0.5	2.5	55	134	9.5

比較例	重合体濃度 (モル/モル 全モノマー)	モノマー	不揮発物の 水換算濃度 (PPM)	未酸化化前 不安定化量 (PPM)	重合収率 (%)	未酸化化前 乾燥条件 (℃分)	塩基性物質	塩基性物質 の添加量 (重量部)	水の 添加量 (重量部)	未酸化化後 不安定化量 (PPM)	熱安定性 (MIN)	MI (gr/ 10分)
1	2.0×10 ⁻⁶	エチレンオキサイド	9	1250	5	140, 30	トリエチルアミン	-	-	-	-	-
2	1.2×10 ⁻⁵	エチレンオキサイド	8	1040	19	140, 30	トリエチルアミン	-	-	-	-	-
3	7.0×10 ⁻⁵	エチレンオキサイド	6	740	82	140, 30	トリエチルアミン	0.5	2.5	50	0.5	15.2
4	2.0×10 ⁻⁶	1,3ジオキソラン	8	1080	25	140, 30	トリエチルアミン	-	-	-	-	-
5	7.0×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	7	830	93	140, 30	トリエチルアミン	0.5	2.5	45	12.5	12.6
6	1.2×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	29	4100	70	140, 30	トリエチルアミン	0.5	2.5	660	9.5	9.8
7	1.2×10 ⁻⁵	1,3ジオキソラン	11	1550	78	140, 30	なし	0	1.5	1300	5	24.4

【0036】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、非常に簡略

化されたプロセスにより、熱安定性に優れたポリオキシ
メチレンコポリマーが得られる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)